

# Atomisztikus Fázismező Elmélet Alkalmazása Komplex Megszilárdulási Folyamatokra

A doktori értekezés tézisei  
Tegze György

Témavezetők:

Dr. Borbély András, PhD.

és

Dr. Gránásy László, DSc.



ELTE TTK Fizika Doktori Iskola  
Iskolavezető: Dr. Horváth Zalán, DSc.

Anyagtudomány és szilárdtestfizika program  
Programvezető: Dr. Lendvai János, DSc.

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar  
Általános Fizika Tanszék

2009

## Bevezetés

A kolloid rendszerek nemcsak széleskörű elterjedtségük miatt fontosak, hanem mert optikai úton, kísérletileg jól vizsgálhatók, ugyanakkor a bennük lezajló rendeződés analógiaként szolgál az atomos rendszerekben lezajló kristályosodás jobb megértéséhez. A kolloid kristályosodás vizsgálata gyakran általánosabb, az atomos rendszerekben is érvényes következtetésekre vezet. Napjainkig, a kristályosodás dinamikáját leíró elméletek figyelmen kívül hagyták az anyag atomosságából eredő hatásokat, a folyamatot mezo- illetve makro-skálán írták le. A klasszikus sűrűségfunkcionál elméletek dinamikus változatainak (DDFT) terjedésével ez a helyzet változni látszott, azonban az igazi át-törést az atomisztikus fázis mező (angolul: Phase-Field Crystal, PFC ) módszer hozta meg, amely a Ramakrishnan-Yussouff-féle sűrűségfunkcionál elmélet egyszerűsítése. Megoldása három dimenzióban legalább két nagyságrenddel kisebb számítási teljesítményt igényel, mint a DDFT módszer. A PFC szabadenergia funkcionált az anyagmegmaradást biztosító, diffúziós sűrűségrelaxációt megvalósító mozgásegyenlettel párosítva a kolloid rendszerek kristályosodását jól leíró modellt kapunk. Érdemes kiemelni, hogy a diffúziós dinamikájú DDFT és a PFC modellek hiánypótlók abban a tekintetben, hogy atomi térbeli felbontással, de diffúziós időskálán írják le a kristályosodás dinamikáját.

## A munka célkitűzései

Bár atomi skálán a PFC modellek tűnnek a leghatékonyabbnak diffúziós időskálájú folyamatok leírásában, olyan egyszerű numerikus megoldási módszerekkel, mint például az explicit véges differencia módszer, nem lehetséges a kristályok mezoszkópikus alakzatainak leírása a rendelkezésre álló számítási kapacitások korlátai miatt. PhD munkám keretében célul tűzttem ki, hogy PFC modell keretében alkalmas numerikus módszer segítségével a kristályosodás dinamikáját érdemben vizsgáljam, illetve mezoskálájú kristályos mintázatok kialakulását tárgyaljam. A modellszámolásokhoz alkalmazott, saját fejlesztésű numerikus módszert az értekezés téziseinek 1. pontja fejti ki részletesen.

A kristályosodást leíró elméletek egyik gyakori hiányossága, hogy a rendezett-folyadék határfelület statikus és dinamikus tulajdonságainak irányfüggését nem, vagy csak bemenő paramétereken keresztül tartalmazzák. A kristályosodás vizsgálata során, a konkrét probléma kiválasztásában kiemelt szempont volt, hogy olyan alkalmazást válasszak, ahol kiemelt jelentősége lehet annak, hogy a PFC modellek a tömbi kristályszerkezeten keresztül a határfelület bizonyos anizotrop tulajdonságait természetes módon tartalmazzák. Ilyen tulajdonságok például a határfelület szabadenergiája és annak irányfüggése, ill. a kristálynövekedés kinetikus eredetű, a határfelület atomos szerkezetéből adódó anizotrópiája.

Az egyik legegyszerűbb kristályos rendeződést mutató anyag-

család, a kétdimenziós kolloidoké, amely egyszerű hatszöges szerkezete ellenére változatos mintázatokat mutat. Dolgozatomban utánajártam, miként függ össze a rendszerben fellelhető alakzatok kialakulása határfelület dinamikus tulajdonságaival és a kristályosodás anizotrópiájával. A kétdimenziós kolloidokra vonatkozó eredményem a 2. tézispont ismerteti.

Három dimenzióban a PFC modellrendszerben tércentrált köbös (TCK), lapcentrált köbös (FCK) és hexagonális szoros illeszkedésű (HSZI) szerkezetek is vizsgálhatók. A 3. tézispontban PFC modell segítségével a megszilárdulás kinetikus eredetű irányfüggését mutatom be, majd megvizsgálom a változó anizotrópia hatását az elsődleges dendritágak kialakulására. A másodlagos dendritágak és a dendritcsúcs kétdimenziós, kétkomponensű rendszerben történő fejlődésének dinamikára vonatkozó eredményeim a 4. tézispontban ismertetem.

## Tézisek

1. A PFC elmélet diffúziós dinamikával párosítva hatodrendű, nemlineáris parciális differenciálegyenlethez vezet. Egyszerűen kivitelezhető explicit numerikus módszereknél az alkalmazható időlépés rendkívül kicsi. A hagyományos implicit végesdifferencia és végeselem technikák viszont nagy algebrai egyenletrendszerekhez vezetnek. A hatékonyság növelésére ezért gyökeresen eltérő módszert alkalmaztam. Az operátorszeletelés módszere segítségével lineáris ill. helyfüggő

együtthathós és nemlineáris operátorokra bontottam az egyenletet. Megmutattam, hogy egy nem-triviális operátorszeletelés segítségével a helyfüggő tagokkal való időléptetés feltétel nélkül stabillá tehető. A térdifferenciáltakat Fourier térben számolva a diszkretizált egyenletek triviálisan megoldhatók, mátrix alakba rendezve csak a diagonálisban tartalmaznak elemeket. A módszer segítségével jelentős hatékonyság és pontosság növekedés érhető el a végesdifferencia módszerekhez képest.

2. a) Kétdimenziós, egykomponensű PFC modell esetén megmutattam, hogy a túltelítés függvényében két, jól elkülönülő megszilárdulási módus valósul meg. Egyik esetben diffúzió vezérelt a határfelület haladási sebessége, a másik eset a diffúziómentes módus, melyet állandó sebesség jellemez. A kétféle módus jelenlétét háromdimenziós kolloid rendszerben kísérletileg is, és egy egyszerű Wilson-Frenkel típusú modell segítségével elméletileg is kimutatták [W.B. Russel, Langmuir 1997].
- b) A kétféle módus esetében a határfelület más jellemzői is drasztikusan különböznek. A különböző módussal kristályosodó anyag eltérő tömbi sűrűséggel rendelkezik, diffúziómentes módussal gyakorlatilag sűrűségváltozás nélkül zajlik le a kristályosodás, míg diffúzióvezérelt esetben a folyadék összetételétől függően a legnagyobb hajtóerőhöz tartozó kristályállapot valósul meg. A szimulációkban

megfigyelhető dinamikus kiszélesedés és kinetikus felületdurvulás is: a nagyobb túltelítésekhez tartozó, gyorsabban haladó határfelületek szélesebbek. A hajtóerő növekedésekor megfigyelhető növekedési anizotrópia csökkenést, hasonlóan az Ising modellekhez, a határfelület dinamikus szélesedése magyarázza.

- c) A túltelítés növelésével *kompakt hexagonális - dendrites - fraktálszerű - porózus kompakt* többlépcsős morfológiai átmenet figyelhető meg, amely meglehetősen hasonlóan mutat kétdimenziós kolloid rendszerekben végzett kísérletekkel. Megmutattam, hogy a fraktálszerű alakzat olyan növekedés eredménye, ahol a szemcse kerülete mentén diffúzió vezérelt és diffúziómentes határfelületek is előfordulnak, a módusok közötti választást termikus fluktuációk végzik.
  
- 3. a) Három dimenzióban a mozgó határfelület kinetikus eredetű anizotrópiáját síkfrontos növekedés vizsgálatával TCK, FCK és HSZI kristályszerkezetek esetében határoztam meg. A FCK szerkezet esetében a redukált anizotrópia jó egyezést mutat  $^3\text{He}$  kristályon végzett optikai mérésekkel [V. Tsepelin, Phys. Rev. Lett. 2002]. A PFC modellben a kinetikus anizotrópia hajtóerőfüggést mutat. A két-dimenziós esettel összhangban, általános tendencia, hogy a túltelítés növelésével az irányfüggés csökken. Az is elmondható, hogy az egyes határfelületek sebessége eltérő

mértékben változik.

- b) Az anizotrópia túltelítéstől való függése jelentősen befolyásolja a mintázatképződést, amit a dendrites kristályok alakjának hajtóerő függésével demonstráltam. Általános tendencia, hogy az anizotrópia csökkenésével fazettált dendrites alakzatból fokozatosan kompakt, legömbölyített alakú kristályokat kaptam. Ezen túl, atípusos dendrites növekedést is megfigyeltem, amely esetben extra elsődleges dendritágak fejlődtek. A jelenség nem triviálisan függ a változó anizotrópiától.
  - c) A kristálynövekedést atomi léptékben vizsgálva megmutattam, hogy az egyes síkok, rétegenként, kétdimenziós nukleációval nőnek. A kinetikus jellegű anizotrópia okaként jelentős részben az egyes kristálysíkokon eltérő nukleációs sebesség adható meg.
4. a) A dendritcsúcs dinamikus viselkedését, ill. a másodlagos dendritágak fejlődését kétdimenziós binér PFC modell segítségével vizsgáltam, így ezen eredmények kétkomponensű atomos rendszerekre is relevánsak. Termikus zaj jelenlétében a dendritcsúcs sugara időben fluktuál, mely fluktuációk és a másodlagos dendritágak képződése között korreláció fedezhető fel. Az eredmények összhangban vannak a szelektív erősítés elméletével, mely szerint a dendritágak a csúcstről kiinduló felületi hullámok továbbfejlődésével jönnek létre, azonban a korreláció kvantitatív

jellemzéséhez nagyobb léptékű számolások szükségesek.

- b) Polikristályos esetre a megszilárdulás makroszkopikus kinetikáját Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) egyenlet illesztésével vizsgáltam. Az Avrami exponens ( $p$ ) komplex időbeli változást mutat, a kétdimenzióban várt határértékeknek között ( $1,5 < p < 3$ ). Időben a határfelületvezéreltből a diffúzióvezérelt kristályosodás felé tartó kinetika figyelhető meg.

## A tézisek alapjául szolgáló közlemények

- [1] G. Tegze, G. Bansel, G. I. Tóth, T. Pusztai, Z. Fan és L. Gránásy, „Advanced operator splitting-based semi-implicit spectral method to solve the binary phase-field crystal equations with variable coefficients”, *J. Comput. Phys.* **228**, 1612–1623 (2009).
- [2] G. Tegze, L. Gránásy, G. I. Tóth, F. Podmaniczky, A. Jäätinen, T. Ala-Nissila és T. Pusztai, „Diffusion-Controlled Anisotropic Growth of Stable, Metastable Crystal Polymorphs in the Phase-Field Crystal Model”, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 035702 (2009).
- [3] T. Pusztai, G. Tegze, G. I. Tóth, L. Környei, G. Bansel, Z. Fan és L. Gránásy, „Phase-field approach to polycrystalline solidification including heterogeneous and homogeneous nucleation”, *J. Phys. Cond. Matter* **20**, 404205 (2008).